

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-041285

(43)Date of publication of application : 19.02.1993

(51)Int.Cl. H05B 33/22
C09K 11/00
C09K 11/06
H01L 29/28
H01L 33/00
H05B 33/14

(21)Application number : 03-222148

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 07.08.1991

(72)Inventor : KIMURA SACHIKO
AKIYAMA ZENICHI
DEGUCHI KOJI
FUJIMURA ITARU

(54) ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an electric field luminescent element less in deterioration but high in brightness by selecting material in which carriers can be easily implanted into a transport layer, and thereby combining electrons with holes efficiently.

CONSTITUTION: An electric field luminescent element is so constituted that a carrier transport layer 3 composed of an inorganic semiconductor made by a Sol-Gel method, is formed on a glass substrate on which ITO₂ is disposed, and an organic luminescent layer 4 and a cathode 5 are then formed thereon by means of deposition. In this case, if the luminescent layer 4 is made of electron transport material, a hole transport layer is combined with the transport layer 3, and if the luminescent layer 4 is the hole transport layer, an electron transport layer is combined with the transport layer 3. By this constitution, the electric field luminescent element can be obtained, which can efficiently combine electrons with holes while being high in brightness but less in deterioration.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.07.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 18.09.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-41285

(43)公開日 平成5年(1993)2月19日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 05 B 33/22		8815-3K		
C 09 K 11/00	F	6917-4H		
	11/06	Z 6917-4H		
H 01 L 29/28		8728-4M		
33/00	A	8934-4M		

審査請求 未請求 請求項の数4(全4頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-222148	(71)出願人 000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(22)出願日 平成3年(1991)8月7日	(72)発明者 木村 祥子 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
	(72)発明者 秋山 善一 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
	(72)発明者 出口 浩司 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
	(74)代理人 弁理士 友松 英爾 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電界発光素子

(57)【要約】

【目的】 発光の原因である電子とホールの結合を効率
良くおこさせ、劣化の少ない高輝度を有する電界発光素
子の提供。

【構成】 少なくとも、無機酸化物半導体と有機電界発
光体と電極から構成されることを特徴とする電界発光素
子。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 無機酸化物半導体と有機電界発光体と電極から少なくとも構成されることを特徴とする電界発光素子。

【請求項 2】 無機酸化物半導体がS o I - G e 1法により製造されたものである請求項 1 記載の電界発光素子。

【請求項 3】 無機酸化物半導体上有機電界発光体が積層されていることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の電界発光素子。

【請求項 4】 無機酸化物半導体中に有機電界発光体が分散していることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】 本発明は、ディスプレー、バックライト、光機能素子等に使用される電界発光素子に関する。

【0002】

【従来技術】 ある種の有機化合物がキャリア注入によりエレクトロルミネッセンス (E L) を示すという現象が発見されて以来有機E L素子の研究が始まり、ホール輸送層及び/または電子輸送層と発光層の層構成についてさまざまな研究がなされている。有機E L素子は電界発光型の無機E L素子とは異なり、駆動電圧が低く、高輝度が得られ、カラー化対応が有望であるが、各層のくり返し安定性が十分でなく、またキャリア輸送層材料の還元電位が高いためキャリアの注入が困難であるという問題点があった。これを解決するために輸送層への注入電極として仕事関数の小さい材料、例えばM g - A g 合金を使用していた。しかしながらこれらの電極は仕事関数が小さいがため酸化されやすく、安定性が不十分であった。本発明は、従来のキャリア輸送層と異なり、劣化が軽減でき、輸送層中へのキャリア注入が容易な材料を選択することにより、上記問題点を解決することを目的とした。

【0003】

【目的】 本発明は、発光層の隣りにキャリア注入を効率良く行うキャリア輸送層を設けた、無機酸化物半導体と

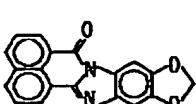
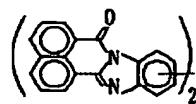
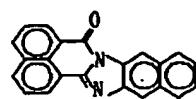
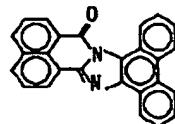
有機電界発光体と電極から少なくとも構成される電界発光素子の提供を目的とする。

【0004】

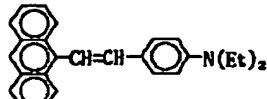
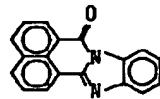
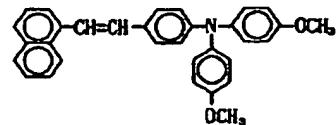
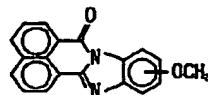
【構成】 本発明の第1は、無機酸化物半導体からなるキャリア輸送層、有機電界発光体からなる発光層および電極から少なくとも構成される電界発光素子に関する。本発明の第2は、S o I - G e 1法を用いたキャリア輸送層及びその作成法に関する。

【0005】 有機化合物におけるE Lは、発光層へ注入された電子とホールの結合により発現するため、発光層の隣りにはキャリア注入を効率良く行う輸送層を設けることにより発光輝度が高まり優れた発光素子が得られる。発光層が電子輸送性物質であればホール輸送層を、また発光層がホール輸送性ならば電子輸送層を組合せる。本発明における電子輸送性の発光層としては、例えれば、

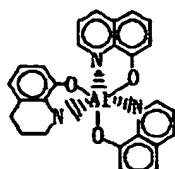
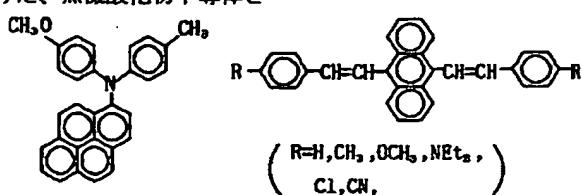
【化1】



【化2】

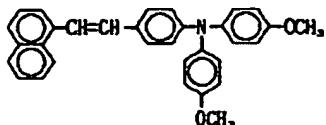


【化3】



等が挙げられる。本発明におけるホール輸送性の発光層としては、例えば

【化4】



が挙げられる。ホール輸送層としては、p型無機酸化物半導体が用いられる。具体的には、 Cu_2O 、 Cr_2O_3 、 Mn_2O_3 、 FeO_x ($x \sim 0.1$)、 NiO 、 CoO 、 Pr_2O_3 、 Ag_2O 、 MoO_2 、 Bi_2O_3 等が挙げられる発光層がホール輸送性であれば電子輸送層となむちn型無機酸化物半導体を用いる。具体的には、 ZnO 、 TiO_2 、 SnO_2 、 ThO_2 、 V_2O_5 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 MoO_3 、 WO_3 、 MnO_2 等が挙げられる。これら無機酸化物からなるキャリア輸送層は $\text{SoI}-\text{GeI}$ 法によって製造したものである。 $\text{SoI}-\text{GeI}$ 法とは金属アルコキシド等の金属有機化合物を溶液系で加水分解、重締合させて金属-酸素-金属結合を成長させ、最終的に焼結することにより完成させる無機酸化物の作製方法である。 $\text{SoI}-\text{GeI}$ 法の特徴は低基板温度で均一大面積な膜が得られることである。さらに溶液から製膜するため基板との密着性に優れる。具体的には基板上に金属有機化合物を含む溶液を塗布し、無機酸化物からなる厚膜を積層したあと焼結を行う。用いられる金属有機化合物としては、無機酸化物を構成する金属のメトキシド、エトキシド、プロポキシド、ブロキシド等のアルコキシドやアセテート化合物等があげられる。硝酸塩、硫酸塩、過塩素酸塩等の無機塩でも良い。これら化合物から無機酸化物を作製するには加水分解および重締合反応を進める必要があるため塗布溶液中には水の添加が必要となる。添加量は系により異なるが多すぎると反応が速く進むため得られる膜質が不均一となり易く、また反応速度の制御が難しい。水の添加量が少なすぎても反応のコントロールが難しく、適量がある。一般的には加水分解される結合数に対して0.5当量モルから5倍当量モルが好ましい。さらに加水分解触媒を添加すると反応速度及び、反応形態の制御ができる。触媒としては加水分解触媒として通常用いられる酸および塩基が用いられる。添加用溶媒としては、上記材料が沈殿しないもの、すなわち相溶性に優れたものが望ましい。溶液濃度は塗布方法にもよるが、スピンドルコート法の場合、溶液粘度が数cP～十数cPとなるように調整すると良い。さらにキレート剤等を添加しても良い。

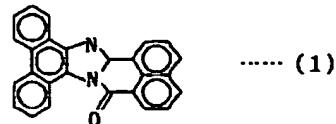
【0006】 $\text{SoI}-\text{GeI}$ 法により製造した無機酸化物と有機発光層との複合化方法は特に限定されないが、両者を積層しても良いし、特に $\text{SoI}-\text{GeI}$ 法によつて製造されるキャリア輸送層中に発光層を分散させ複合体としたものが好ましい。このような複合体は無機酸化

物の形成温度が有機発光層の分解点以下であれば、金属有機化合物を溶剤に溶かした時点で溶液中に有機発光層を分散させ、そのまま塗布、焼結を行えば良い。また、金属有機化合物の焼成温度では有機発光層が分解する場合は、 $\text{SoI}-\text{GeI}$ 法で多孔質無機酸化物を作成し、その後有機発光体を分散させれば良い。本発明における陽極としては正孔を注入するものを、陰極としては電子を注入するものが好ましく、少くとも一つは透明でなくてはならない。以下、具体的に実施例をもって説明する。

【0007】実施例1

ITO 2を蒸着したガラス基板1上に硝酸ニッケルをエチレンギリコール中で還流させた溶液をスピナーにより塗布し膜3を形成し、これを450℃で1時間焼成した。この上に蒸着により式(1)の構造のペリノン誘導体よりなる500Å厚の膜4を形成し、その上に陰極5としてアルミニウムを蒸着して図1の素子を作成した。得られた素子の発光スペクトルを図2に示す。陰極の劣化は見られなかった。

【化4】



実施例2

ITO 2を蒸着したガラス基板上にニッケルアセテートをメトキシエタノールに溶解させた溶液に式(1)の構造のペリノン誘導体を分解させた溶液をスピナーにより塗布し膜6を形成し、350℃で1時間焼成した。この上に陰極としてアルミニウムを蒸着して図3の素子を作成した。得られた素子の発光スペクトルを図4に示す。陰極の劣化は見られなかった。

【0008】

【効果】本発明においては、発光の原因である電子とホールの結合を効率良くおこさせ、劣化の少ない高輝度を有する電界発光素子が得られた。

【図面の簡単な説明】

【図1】 $\text{SoI}-\text{GeI}$ 法により製造した無機酸化物半導体層の上にペリノン誘導体を製膜させた実施例1の電界発光素子の断面図。

【図2】図1の電界発光素子の発光スペクトル。

【図3】 $\text{SoI}-\text{GeI}$ 法により製造した無機酸化物半導体層中にペリノン誘導体が分散している実施例2の電界発光素子の断面図。

【図4】図3の電界発光素子の発光スペクトル。

【符号の説明】

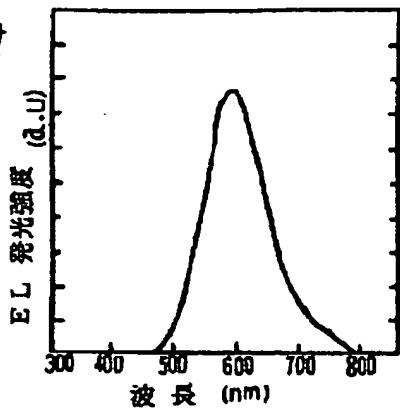
1 ガラス基板

2 ITO

3 無機酸化物半導体層

4 有機発光体層
5 電極

【図 1】

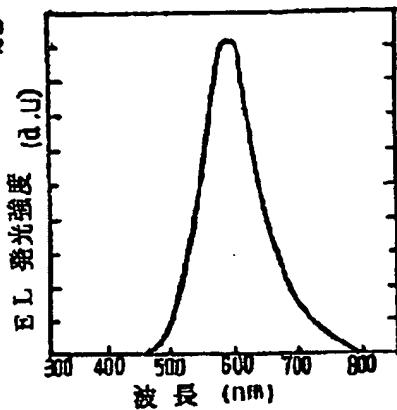


6 ペリノン誘導体が分散した無機酸化物半導体層

【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(51) Int.C1.5
H 05 B 33/14

識別記号 庁内整理番号
F I
8815-3K

技術表示箇所

(72) 発明者 藤村 格
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内